

ROOM TEMPERATURE CURABLE ADHESIVE COMPOSITION

Número de patente: JP8183939
Fecha de publicación: 1996-07-16
Inventor(es): HONDA JUNICHI; MURAYAMA YUKIHIKO
Solicitante(s):: SEKISUI CHEM CO LTD
Número de publicación: ☐ JP8183939
Número de solicitud: JP19950090837 19950417
Número(s) de prioridad:
Clasificación CIP: C09J163/00 ; C08G59/40 ; C08L71/02
Clasificación CE:
Equivalentes:

Resumen

PURPOSE: To obtain a room temperature-curable adhesive composition of one- component type having flexible and tough adhesive force without requiring mixing two solutions nor heating before a coating operation.

CONSTITUTION: This room temperature-curable adhesive composition is composed of (A) 100 pts.wt. of an organic polymer having at least one reactive silicon in a molecule, (B) 10-20 pts.wt. of an epoxy resin, (C) a ketimine compound, (D) 0.1-10 pts.wt. of a hydrolyzable silyl group-containing ketimine compound and (E) 0.5-3 pts.wt. of a silanol condensing catalyst, and an amount of the ketimine compound (C) is 1-60 pts.wt. to 100 pts.wt. of the epoxy resin (B).

Datos proporcionados por la base de datos de esp@cenet test - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-183939

(43) 公開日 平成8年(1996)7月16日

(51) Int.Cl. ⁹	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 J 163/00	J F L			
C 0 8 G 59/40	N J J			
C 0 8 L 71/02	L Q C			

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願平7-90837	(71) 出願人	000002174 積水化学工業株式会社 大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号
(22) 出願日	平成7年(1995)4月17日	(72) 発明者	本多 淳一 京都市南区上島羽上調子町2-2 積水化学工業株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平6-268744	(72) 発明者	村山 之彦 京都市南区上島羽上調子町2-2 積水化学工業株式会社内
(32) 優先日	平6(1994)11月1日		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

(54) 【発明の名称】 室温硬化性接着剤組成物

(57) 【要約】

【目的】 柔軟かつ強靱な接着力を持ち、塗布作業目に2液を混合する必要も加熱する必要もない1液方の室温硬化性接着剤組成物を提供する。

【構成】 分子中に少なくとも1つの反応性ケイ素を有する有機重合体 (A) 100重量部、エポキシ樹脂

(B) 10~20重量部、ケチミン化合物 (C)、加水分解性シリル基含有ケチミン化合物 (D) 0.1~10重量部、及びシラノール縮合触媒 (E) 0.5~3重量部からなり、前記ケチミン化合物 (C) は、エポキシ樹脂 (B) 100重量部に対して、1~60重量部であることを特徴とする室温硬化性接着剤組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 分子内に少なくとも1個の反応性ケイ素基を有する有機重合体(A)100重量部、エポキシ樹脂(B)10~20重量部、ケチミン化合物(C)、加水分解性シリル基含有ケチミン化合物(D)0.1~10重量部及び、シラノール縮合触媒(E)0.5~3重量部からなり、前記ケチミン化合物(C)は、エポキシ樹脂(B)100重量部に対して、1~60重量部であることを特徴とする室温硬化性接着剤組成物。

【請求項2】 さらに、セメント成分(F)10~150重量部が添加された請求項1記載の室温硬化性接着剤組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、種々の被着体と強固に接着することができる室温硬化性接着剤組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】大気中の湿気と反応してゴム状に硬化する室温硬化性接着剤組成物は、機械部材、建材等の分野において汎用されている。このような室温硬化性接着剤組成物は、室温硬化性組成物に、従来は、更に、例えば、シランカップリング剤等の接着性を付与する物質を含有させて構成される。

【0003】特公平3-31726号公報には、硬化性樹脂組成物を、エポキシ樹脂、エポキシ基と反応し得る官能基と反応性ケイ素基とを分子内に有するシリコーン化合物を特定量配合することにより、柔軟かつ強靱なものとする技術が開示されている。この技術は、接着力が大きいことから広く用いられているエポキシ樹脂の硬化物が、脆く、可撓性に劣るという欠点を解決し、また、常温でゴム弾性を有する硬化物となる特性を示す反応性ケイ素基を分子内に有する有機重合体が、強度に劣るという欠点を解決するものであった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記問題点に鑑み、柔軟かつ強靱な接着性を有し、塗布作業前に2液を混合する必要も加熱する必要もない1液型の室温硬化性接着剤組成物、さらには、硬化後の雨水等の侵入や温度等の影響に対しても良好な耐久性を有する1液型の室温硬化性接着剤組成物を提供することである。

【0005】

【課題を解決するための手段】請求項1に係る本発明の室温硬化性接着剤組成物は、分子内に少なくとも1個の反応性ケイ素基を含有する有機重合体(A)、エポキシ樹脂(B)、ケチミン化合物(C)、加水分解性シリル基含有ケチミン化合物(D)及び、シラノール縮合触媒(E)からなる。

【0006】本発明で使用する有機重合体(A)の主鎖骨格としては、例えば、以下の①~③のもの等が挙げ

られる。

①-R-O- (式中、Rは、炭素数1~4の2価のアルキレン基を表す。)で示される繰り返し単位を有するアルキレンオキサイド系のポリエーテル。

②上記アルキレンオキサイド系のポリエーテルの存在下でビニル系単量体の少なくとも1種を重合させたグラフト系の重合体。

③ポリアクリル酸アルキルエステル又はポリアクリル酸アルキルエステルを、50重量%以上含有するアクリル酸アルキルエステルとビニル系単量体との共重合体。

【0007】上記ビニル系単量体としては、例えば、メチルアクリレート、エチルアクリレート、アクリル酸イソブチル、2-エチルヘキシルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、ベンジルアクリレート、グリシジルアクリレート、酢酸ビニル、アクリロニトリル、スチレン等が挙げられる。これらは、単独で用いても2種以上を併用しても良い。

【0008】上記有機重合体(A)が分子中に有する反応性ケイ素とは、水酸基又は加水分解性基の結合したケイ素原子を含むケイ素原子含有基であって、シラノール縮合反応により、シロキサン結合を形成し得る基のことである。上記加水分解性基としては、例えば、反応性が穏やかなメトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基等が挙げられる。

【0009】上記反応性ケイ素を付加させる方法としては例えば、特開昭54-36395号公報に記載されているように、末端にアシルを有する上記①~③の重合体にV I I族遷移金属の存在下でヒドロキシシリコン化合物と反応させる方法が挙げられる。

【0010】上記有機重合体(A)の分子量は、取扱が容易という点で500~50,000が好ましく、さらに好ましくは1,000~20,000である。このような有機重合体(A)は、単独で用いられても2種以上を併用しても良い。

【0011】本発明で使用するエポキシ樹脂(B)としては、例えば、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールA D等とエピクロロヒドリンを反応させて得られるビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールA D型エポキシ樹脂や、これらを水添化したエポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、ウレタン結合を有するウレタン変性エポキシ樹脂、メタキシレンジアミンやヒダントイン等をエポキシ化した窒素含有エポキシ樹脂、ポリブタジエン、NBRを含有するゴム変性エポキシ樹脂等が挙げられる。これらのエポキシ樹脂(B)は単独で用いられても2種以上を併用しても良い。

【0012】上記エポキシ樹脂(B)の配合量は、少なくなると十分な強度が得られず、多くなると硬化物が脆くなるので上記有機重合体(A)100重量部に対し

て、10～20重量部である。

【0013】本発明で使用するケチミン化合物(C)は、上記エポキシ樹脂(B)の室温硬化性の硬化剤として使用されるものであり、ケトン化合物におけるカルボニル基の酸素がイミノ基で置換された化合物である。上記ケチミン化合物(C)としては、例えば、2, 5, 8-トリアザ-1, 8-ノナジエン、2, 10-ジメチル-3, 6, 9-トリアザ-2, 9-ウンデカジエン、2, 10-ジフェニル-3, 6, 9-トリアザ-2, 9-ウンデカジエン、3, 11-ジメチル-4, 7, 10-トリアザ-3, 10-トリデカジエン、3, 11-ジエチル-4, 7, 10-トリアザ-3, 10-トリデカジエン、2, 4, 12, 14-テトラメチル-5, 8, 11-トリアザ-4, 11-ペンタデカジエン、2, 4, 20, 22-テトラメチル-5, 12, 19-トリアザ-4, 19-トリエイコサジエン、2, 4, 15, 17-テトラメチル-5, 8, 11, 14-テトラアザ-4, 14-オクタデカジエン、9-(3-ブトキシ-2-ヒドロキシプロピル) 5, 13-ジメチル-6, 9, 12-トリアザ-5, 12, ヘプタデカジエン、1, 2-エチレンビス(イソペンチリデンイミン)、1, 2-ヘキシレンビス(イソペンチリデンイミン)、p, p'-ビフェニレンビス(イソペンチリデンイミン)、1, 2-エチレンビス(イソプロピリデンイミン)、1, 3-プロピレンビス(イソプロピリデンイミン)、p-フェニレンビス(イソペンチリデンイミン)等が挙げられる。

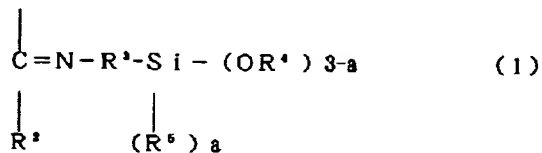
【0014】上記ケチミン化合物(C)の配合量は、少なくなるとエポキシ樹脂の硬化速度が遅く、多くなると硬化速度が速くなり過ぎて作業がしづらくなるので上記エポキシ樹脂(B) 100重量部に対し、1～60重量部である。

【0015】本発明で使用する加水分解性シリル基含有ケチミン化合物(D)は、下記の一般式(1)で示される化合物であり、水分のない状態では安定に存在するが、水分の存在下では、分解してアミノシランとなる。

【0016】

【化1】

R¹



【0017】式中、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵は、同一又は異なって、炭素数1～5のアルキル基を表し、R⁶は、炭素数1～10のアルキレン基を表す。aは、0～2の整数を表す。

【0018】上記加水分解性シリル基含有ケチミン化合物(D)の配合量は、少なくなると十分な接着力が得ら

れず、多くなると柔軟性が得られないので上記有機重合体(A) 100重量部に対し、0.1～10重量部である。

【0019】本発明で使用するシラノール縮合触媒(E)としては、例えば、アルキルチタン酸塩、有機ケイ素チタン酸塩、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫マレレート、ジブチル錫フタレート等のカルボン酸の金属塩；ジブチルアミン-2-エチルヘキソエート等のアミン塩；他の酸性触媒及び塩基性触媒等、公知のシラノール触媒等が挙げられる。これらのシラノール縮合触媒(E)は単独で用いても2種以上を併用しても良い。

【0020】上記シラノール縮合触媒(E)の配合量は、少なくなると硬化促進の効果が十分に得られにくくなり、多くなり過ぎて触媒効果の向上が見られなくなるので、上記有機重合体(A) 100重量部に対し、0.1～10重量部である。

【0021】請求項2に係る本発明の室温硬化性接着剤組成物は、上記室温硬化性接着剤組成物に、さらに、セメント成分(F)が添加されてなる。上記セメント成分(F)としては、ドロマイトブラスター、キーンズセメント、マグネシアセメント等の気硬性セメント、水硬性石灰、ローマンセメント、天然セメント、ポルトランドセメント、アルミナセメント、高炉セメント、シリカセメント、フライアッシュセメント、メーソンリーセメント、膨張性セメント、着色セメント等の水硬性セメント、耐酸セメント等の特殊セメント等が挙げられる。これらのセメント成分は単独、又は、2種以上を併用しても良い。

【0022】上記セメント成分(F)の配合量は、少なくなると外部から侵入してくる水を十分に吸収しにくくなり、耐水性が低下し、多くなると硬化したセメント成分の量が多くなり過ぎて、硬化体の可撓性が損なわれ、シーリング材や弾性接着剤の特徴であるゴム弾性が失われるため、上記有機重合体(A) 100重量部に対して、10～150重量部である。

【0023】本発明の室温硬化性接着剤組成物には、上記有機重合体(A)が保存中に水と反応してしまうこと、ケチミン化合物(C)及び加水分解性シリル基含有ケチミン化合物(D)が保存中に水によって分解し、エポキシ樹脂と反応してしまうこと等を防止するため脱水剤が添加されるのが好ましく、このようなものとしては、例えば、ビニルシラン類、オルソエステル等が挙げられる。

【0024】また、本発明の室温硬化性接着剤組成物には、補強及び揺変性付与を目的として各種の充填剤が添加されても良い。このようなものとしては、例えば、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、含水ケイ酸、無水ケイ酸、ケイ酸カルシウム、シリカ、二酸化チタン、クレー、タルク、カーボンブラック等が挙げられる。上記充填剤は、単独、又は、2種以上を併用しても良い。

【0025】また、本発明の室温硬化性接着剤組成物には、硬化後の伸び物性を高めたり、低モジュラス化するために、可塑剤が添加されても良い。このようなものとしては、例えば、燐酸トリブチル、燐酸トリグレシル等の燐酸エステル；フタル酸ジオクチル等のフタル酸エステル；グリセリンモノオレイン酸エステル等の脂肪酸塩基酸エステル；アジピン酸ジブチル、アジピン酸ジオクチル等の脂肪族二塩基酸エステル等が挙げられる。これらの可塑剤は、単独、又は、2種以上を併用しても良い。更に、カーボンブラック等の顔料、ヒンダードアミン系、ヒンダードフェノール系等の酸化防止剤、紫外線*

*吸収剤等が適宜添加されても良い。

【0026】

【実施例】以下に本発明について、実施例で詳細に説明する。尚、重量部は「部」と省略する。

【0027】（実施例1～10及び比較例1～5）表1～3に示した配合組成に従って、各組成物を密封した混合攪拌機で均一に混練して室温硬化性接着剤組成物を調整した。上記接着剤組成物の各種物性を以下の方法により測定し、その結果を同じく表1～3に示した。

【0028】

【表1】

		実 施 例					
		1	2	3	4	5	6
配 合 重 量 部	シリムSAT200	100	100	100	100	—	—
	シリムMAX447	—	—	—	—	100	100
	エポト 828	50	50	30	80	50	30
	エポト H-3	22	22	13	35	22	13
	S 3 4 0	2	5	2	2	2	2
	ネスツ U220	2	2	2	2	2	2
	C C R	70	70	70	70	70	70
	KBM1003	3	3	3	3	3	3
	シリムトキシメント	—	—	—	—	—	—
	アミントキシメント	—	—	—	—	—	—
最大点抗張力 (kg/cm ²)		26.2	30.5	23.5	35.8	35.2	31.3
最大点伸び率 (%)		160	120	150	130	250	290
圧縮剪断強度 (kg/cm ²)		14.3	18.9	12.5	20.3	15.1	13.7
破壊形態		凝集	凝集	凝集	凝集	凝集	凝集

【0029】

【表2】

(5)

特開平8-183939

8

[0030]

[表3]

		実 施 例			
		7	8	9	10
配 合 重 量 部	シリカSAT200	100	100	100	—
	シリカMAX447	—	—	—	100
	エポト 828	50	50	50	50
	エポト H-3	22	22	22	22
	S 3 4 0	5	5	5	5
	ネオスト U220	2	2	2	2
	CCR	70	70	70	70
	KBM1003	3	3	3	3
	ネオトランドメント	30	80	—	30
	7#ミネメント	—	—	30	—
熱 水 浸 漬 前	最大点抗張力	29.8	31.8	30.0	34.2
	最大点伸び率	120	100	130	190
	圧縮剪断強度	19.0	18.3	18.7	20.1
	破壊形態	凝集	凝集	凝集	凝集
熱 水 浸 漬 後	最大点抗張力	22.3	25.6	23.8	24.1
	最大点伸び率	90	70	90	140
	圧縮剪断強度	9.3	10.1	9.0	10.2
	破壊形態	凝集	凝集	凝集	凝集

10

20

30

		比較例				
		1	2	3	4	5
配合重量部	サイリルSAT200	100	—	—	100	100
	サイリルMAX447	—	100	—	—	—
	エポコート 828	—	—	100	50	50
	エポキュア H-3	—	—	44	22	—
	S 3 4 0	2	2	2	—	2
	ネオスタン U220	2	2	2	2	2
	CCR	70	70	70	70	70
	KBM1003	3	3	3	3	3
	ポルトランドセメント	—	—	—	—	—
	アルミナセメント	—	—	—	—	—
熱水浸漬前	最大点抗張力	12.5	31.3	32.3	19.6	14.5
	最大点伸び率	250	550	5	160	200
	圧縮剪断強度	4.3	5.1	19.1	8.7	7.3
	破壊形態	凝集	凝集	凝集	凝集	凝集
熱水浸漬後	最大点抗張力	8.5	20.9	27.4	13.9	9.7
	最大点伸び率	290	600	3	100	170
	圧縮剪断強度	1.1	1.7	6.3	2.5	2.2
	破壊形態	界面	界面	界面	界面	界面

【0031】尚、有機重合体(A)として、サイリルS AT200(鐘淵化学工業社製)、サイリルMAX447(鐘淵化学工業社製)、エポキシ樹脂(B)として、エポコート828(油化シェルエポキシ社製)、ケチミン化合物(C)として、エポキュアH-3(油化シェルエポキシ社製)、加水分解性シリル基含有ケチミン化合物(D)として、S340(チッソ社製)、有機重合体(A)のシラノール縮合触媒(E)として、ジブチル錫ジアセチルアセトナート(ネオスタンU-220、日東化成社製)、充填剤として、コロイド炭酸カルシウム(CCR、白石工業社製)、脱水剤として、ビニルトリメトキシシラン(KBM1003、信越シリコン社製)、セメント成分として、ポルトランドセメント(秩父小野田セメント社製)、アルミナセメント(旭硝子社製)を用いた。

【0032】(抗張力、伸び率)得られた室温硬化性接着剤組成物を厚さ2mmのシート状に展延し、温度23℃、湿度65%の恒温恒湿室で14日間養生、硬化させた後、JIS K 6301(架硫ゴム物理試験法)に従い、3号ダンベル形状にて、抗張力(kg/c

m²)、伸び率(%)を測定した。また、請求項2に係る室温硬化性接着剤組成物の耐水性の評価として、硬化体を、90℃の熱水に1ヵ月浸漬し、60℃で8時間真空乾燥した後、上記と同様の測定を行った。

(接着性)JIS K 6852(接着剤の圧縮剪断接着強度試験)に従い、被着体として磁器質モザイクタイル及びモルタルを用いて、接着剤を1.5kg/m²の割合(接着面積25mm×25mm)になるように塗布した後、両被着体を貼り合わせた。この試験片を温度23℃、湿度65%の恒温恒湿室で、14日間養生した後、圧縮剪断強度(kg/cm²)を測定した。また、請求項2に係る室温硬化性接着剤組成物の耐水性の評価として、硬化体を、90℃の熱水に1ヵ月浸漬し、60℃で8時間真空乾燥した後、上記と同様の測定を行った。

【0033】

【発明の効果】本発明は、上述の構成よりなるので、柔軟かつ強靱な接着性を持ち、塗布作業前に2液を混合する必要もなく、また加熱する必要もない1液型の室温硬化性接着剤組成物を得ることができる。さらに、請求項

11

2 記載の本発明においては硬化後の雨水の侵入や温度変化等の影響に対しても良好な耐久性を有する 1 液型の室

12

温硬化性接着剤組成物を得ることができる。